

prior art

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-072256

(43)Date of publication of application : 12.03.2002

(51)Int.Cl.

G02F 1/167

G09F 9/37

(21)Application number : 2000-263953

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 31.08.2000

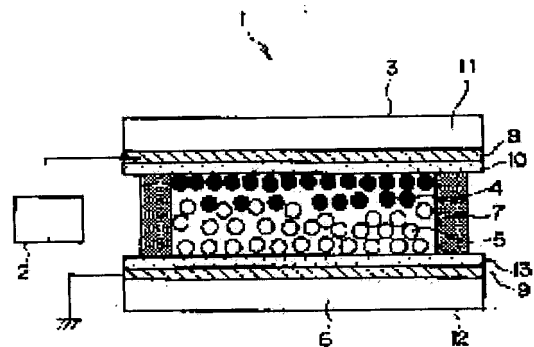
(72)Inventor : SHIGEHIRO KIYOSHI  
MACHIDA YOSHINORI  
MATSUNAGA TAKESHI  
YAMAGUCHI YOSHIRO  
SAKAMAKI MOTOHIKO

## (54) IMAGE DISPLAY MEDIUM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To maintain a medium to have high contrast and to hardly cause irregularity in image even when the medium is repeatedly used for a long time.

**SOLUTION:** The image display medium 1 contains a first substrate 3 which transmits light, a second substrate 6 disposed facing the first substrate 3, and first particles 4 and second particles 5 different in colors, consisting of mother particles and fine particles depositing on the surfaces of the mother particles and enclosed between the first substrate 3 and the second substrate 6. The first particles 4 are charged positively, and the second particles 5 are charged negatively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-72256

(P2002-72256A)

(43) 公開日 平成14年3月12日 (2002.3.12)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テ-マ-ト\* (参考)

G 0 2 F 1/167

G 0 2 F 1/167

5 C 0 9 4

G 0 9 F 9/37

G 0 9 F 9/37

Z

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-263953 (P2000-263953)

(22) 出願日 平成12年8月31日 (2000.8.31)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 重廣 清

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ

クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 町田 義則

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ

クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

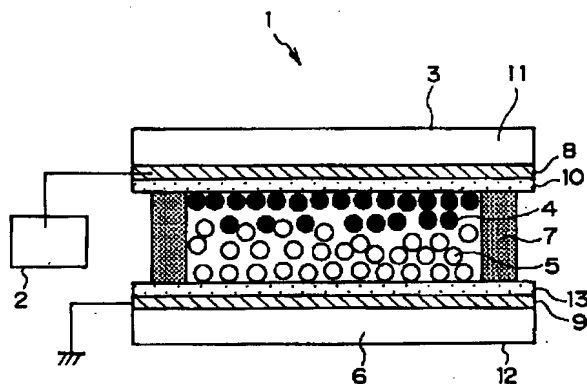
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像表示媒体

(57) 【要約】

【課題】 長期にわたって繰返し使用しても、画像ムラが発生しにくく、高いコントラストを維持する。

【解決手段】 画像表示媒体1は、光を透過させる第1の基板3と、第1の基板3に対向して配置された第2の基板6と、第1の基板3と第2の基板6との間に封入され、それぞれ母粒子及びこの母粒子の表面に付着した微粒子から構成される色の異なる第1の粒子4及び第2の粒子5とを含み、第1の粒子4は正に帯電し、第2の粒子5は負に帯電する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 光を透過させる第 1 の基板と、前記第 1 の基板に対向して配置された第 2 の基板と、前記第 1 の基板と前記第 2 の基板との間に封入され、それぞれ母粒子及びこの母粒子の表面に付着した微粒子から構成される色の異なる第 1 及び第 2 の粒子とを含み、前記第 1 の粒子は正に帯電し、前記第 2 の粒子は負に帯電することを特徴とする画像表示媒体。

【請求項 2】 前記第 1 の粒子の母粒子は正に帯電し、前記第 2 の粒子の母粒子は負に帯電することを特徴とする請求項 1 に記載の画像表示媒体。

【請求項 3】 前記第 1 の粒子の微粒子は窒素原子を含むカップリング剤もしくはシリコンオイルで処理された無機微粒子を含み、前記第 2 の粒子の微粒子は窒素原子以外の原子からなるカップリング剤もしくはシリコンオイルで処理された無機微粒子を含むことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像表示媒体。

【請求項 4】 前記第 1 及び／又は第 2 の粒子の微粒子は導電性微粒子をさらに含むことを特徴とする請求項 3 に記載の画像表示媒体。

【請求項 5】 前記第 1 及び／又は第 2 の粒子の微粒子は、加熱処理により母粒子の表面に固定されていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の画像表示媒体。

【請求項 6】 前記第 1 及び／又は第 2 の粒子の微粒子は、高速気流衝撃処理により母粒子の表面に固定されていることを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載の画像表示媒体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は画像表示媒体に係り、さらに詳しくは粒子を用いた画像表示媒体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来から、繰り返し書き換えが可能な画像表示媒体として、Twisting Ball Display（2色塗り分け粒子回転表示）、電気泳動や磁気泳動を利用する媒体、サーマルリライタブル媒体、画像を保存可能な液晶を利用する媒体などが提案されている。これらの画像表示媒体は画像の保存性には優れるが、背景の白色度が充分でないため、コントラストが低かった。

【0003】一方、背景が白色の画像表示媒体として、導電性着色トナーと白色粒子を対向する一対の電極基板間に封入した媒体が提案されている。この画像表示媒体では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層を介して導電性着色トナーへ電荷を注入し、電荷が注入された導電性着色トナーが非表示基板に対向して位置する表示基板側へ、電極基板間の電界により移動し、導電性着色トナーが表示基板の内側へ付着して、画像を表示す

る（Japan Hardcopy'99 論文集、p 249-252）。この画像表示媒体は固体のみで構成されており、白と黒（色）の表示を原理的には完全に切り替えることができる。しかし、上記画像表示媒体では、非表示基板の電極内側表面に設けた電荷輸送層に接しない導電性着色トナーや、他の導電性着色トナーから孤立している導電性着色トナーが存在し、これらの導電性着色トナーは、電荷が注入されないために電界によって移動せずにランダムに基板間に存在するため、コントラストの向上が充分でない。

【0004】発明者らは、一対の基板と、これらの基板の間に封入された、色及び帯電特性が異なる複数種類の粒子群とを含む画像表示媒体を提案した（特願平2000-165138）。この画像表示媒体は初期においては、優れたコントラストが得られるが、長期にわたって繰り返し書き換えたときに、画像濃度が低下してコントラストが低下したり、画像濃度が不均一になり画像むらを生じたりすることがあった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題を解決するためになされたものであり、長期にわたって繰り返し書換えても、画像むらのない、高いコントラストの画像を表示することができる画像表示媒体を提供することが目的である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、光を透過させる第 1 の基板と、前記第 1 の基板に対向して配置された第 2 の基板と、前記第 1 の基板と前記第 2 の基板との間に封入され、それぞれ母粒子及びこの母粒子の表面に付着した微粒子から構成される色の異なる第 1 及び第 2 の粒子とを含み、前記第 1 の粒子は正に帯電し、前記第 2 の粒子は負に帯電することを特徴とする画像表示媒体を提供する。

【0007】第 1 の粒子と第 2 の粒子は、封入前の攪拌及び封入後の初期化工程における攪拌により、粒子、基板又は容器に衝突し、その結果、第 1 の粒子は正に帯電し、第 2 の粒子は負に帯電する。これにより、第 1 の粒子と第 2 の粒子との間にクーロン力が作用し、第 1 の粒子及び第 2 の粒子は付着、凝集しようとする。画像信号に応じて基板に電界を印加したとき、印加された電界が帯電した個々の粒子に及ぼす静電気が、第 1 及び第 2 の粒子間のクーロン力や、粒子と基板の間の影像力や接触電位差による力に勝れば、第 1 及び第 2 の粒子は分離して、その帯電極性とは反対の極性の基板へ移動する。基板上に到達した帯電粒子は、粒子と基板との間に生じる影像力や、粒子と基板間のファンデルワールス力により基板に付着し固定される。

【0008】ここで、各粒子の帯電量が高い場合は、第 1 及び第 2 の粒子間の凝集力が高くなり、これらの粒子を分離し難くなる。また、帯電量の高い粒子は基板表面

との付着性が高くなり、電界を印加しても移動せず、基板表面に固定される確率が高まる。さらに帯電量の高い凝集粒子を分離した場合には、局所的に放電が生じるおそれもあり、得られる帯電量が一定にならない。

【0009】反対に、粒子の帯電量が低い場合には、各粒子は外部電界による影響を受けにくいために、移動せず、ゆるく凝集した状態を保つ。

【0010】しかし、本発明では、第1及び第2の粒子は、母粒子の表面に存在する微粒子により、各粒子の帯電量が適切な値に維持される。このため、画像信号に応じて基板に電界を加えることにより第1及び第2の粒子が速やかに分離して、第1の粒子の色と第2の粒子の色のコントラストからなる所望の画像が表示される。また、この画像は、電界が消失しても、基板上へ移動した粒子が、影像力、あるいは鏡像力と van der Waals 力によりその場に留まるため、保持される。

【0011】第1の粒子の母粒子には正に帯電するものを使用し、第2の粒子の母粒子には負に帯電するものを使用することが好ましい。また、第1の粒子の微粒子には正に帯電するものを使用することが好ましく、具体的には、窒素原子を含むシランカップリング剤もしくは窒素原子を含むシリコンオイルで処理された微粒子が好ましい。反対に、第2の粒子の微粒子には負に帯電するものを使用することが好ましく、具体的には、窒素原子以外の原子からなるシランカップリング剤もしくは窒素原子以外の原子からなるシリコンオイルで処理された無機微粒子が好ましい。これらの無機微粒子は適度な帯電量と安定した帯電維持性と良好な流動性を粒子に与え、基板間に与えられた電界により粒子が基板内側表面に強固に付着することなく、繰返し基板間を移動すること

【0012】第1及び／又は第2の粒子の微粒子は、さらに導電性微粒子を含有していてもよい。このように、電荷の交換や電荷の漏洩を適度に生じる導電性微粒子を上記無機微粒子と共存させることにより、長期にわたる粒子間摩擦や粒子と基板の摩擦による粒子の帯電量の増大、いわゆるチャージアップを回避することが可能となる。

【0013】微粒子は、加熱処理により、又は高速気流衝撃処理により、母粒子の表面に強固に固定することが好ましい。これにより、繰返し粒子を移動させて粒子同士、及び粒子と基板との衝突が繰返えされることによって粒子が機械的な衝撃や摩擦熱を受けても、母粒子の表面に付着している微粒子が脱離して浮遊したり、浮遊した微粒子が他方の粒子の表面に付着したり、粒子表面に埋め込まれることが防止され、初期の帯電特性や流動性の変化が防止される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に説明する。

【0015】図1には、本実施の形態に係る画像表示媒体1が示される。画像表示媒体1は、第1の基板3と、第2の基板6と、これらの基板の外周部に配置されたスペーサ7と、第1及び第2の基板3、6及びスペーサ7により形成された空間に封入された色の異なる第1の粒子4及び第2の粒子5とで構成される。第1の基板3は光を透過することが可能で、そのような支持基体11、電極8、及び誘電体膜10から構成することができる。また、第2の基板6も、支持基体12、電極9、及び誘電体膜13から構成することができるが、透光性でなくともよい。第1の基板3の電極8は、例えば、電圧印加手段2に接続され、第2の基板6の電極9は接地される。

【0016】支持基体としては、ガラスや、プラスチック、例えば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエステル樹脂等が挙げられる。また、電極には、ITO、インジウム、スズ、カドミウム、アンチモン等の酸化物、これらの複合酸化物、金、銀、銅、ニッケル等の金属、ポリピロールやポリチオフェン等の有機導電性材料等を使用することができる。誘電体膜としては、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリイミド、エポキシ、ポリイソシアネート、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリブタジエン、ポリメチルメタクリレート、共重合ナイロン、紫外線硬化アクリル樹脂、非晶質テフロン等を用いることができる。誘電体膜は、第1及び第2の粒子の帯電特性や流動性に影響を及ぼすことがあるので、粒子の組成等に応じて適宜選択する。第1の基板は光を透過する必要があるため、上記各材料のうち透明のものを使用することが好ましい。

【0017】スペーサは絶縁性の材料で形成され、具体的には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化樹脂、ゴム等で形成することができる。

【0018】第1及び第2の粒子はそれぞれ、母粒子と、その表面に付着した微粒子とで構成される。

【0019】母粒子は着色剤を含有する。着色剤としては、有機若しくは無機の顔料や、油性染料等を使用することができ、マグネタイト、フェライト等の磁性粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、フタロシアニン銅系シアン色材、アゾ系イエロー色材、アゾ系マゼンタ色材、キナクリドン系マゼンタ色材、レッド色材、グリーン色材、ブルー色材等の公知の着色剤を挙げることができる。具体的には、アニリンブルー、カルコイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デュボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロリド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、C. I. ピグメント・レッド48:1、C. I. ピグメント・レッド122、C. I. ピグメント・レッド57:1、C. I. ピグメント・イエロー97、C. I. ピグメント・ブルー15:1、C. I. ピグメント・ブルー

15:3、等を代表的なものとして例示することができる。なお、第1及び第2の粒子には、色調の異なる着色剤が使用される。

【0020】母粒子は、その表面に微粒子を付着しやすくするために、結着樹脂を含有してもよい。結着樹脂としては、熱可塑性樹脂の他、熱硬化性樹脂を使用することができる。熱可塑性樹脂としては、スチレン、クロロスチレン等のスチレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソプレン等のモノオレフィン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ドデシル等の $\alpha$ -メチレン脂肪族モノカルボン酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類の単重合体あるいは共重合体を例示することができる。また、熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂等を挙げることができる。特に代表的な結着樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-アクリル酸アルキル共重合体、スチレン-メタクリル酸アルキル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミド、変性ロジン、パラフィンワックス等を挙げることができる。

【0021】母粒子の形状は特に限定されないが、真球である場合には、粒子間の接触はほぼ点接触となり、また粒子と基板内側表面との接触もほぼ点接触であり、粒子間および粒子と基板内側表面とのvan der Waals力に基づく付着力が小さい。従って、基板の内側に誘電体膜があっても電界により帯電粒子が基板内を円滑に移動できると考えられる。球状の粒子を形成するには、懸濁重合、乳化重合、分散重合等が使用できる。

【0022】母粒子の一次粒子は、一般的には、1~1000 $\mu$ mであり、好ましくは5~50 $\mu$ mであるが、これに限定されない。高いコントラストを得るには、第1の粒子の母粒子と第2の粒子の母粒子の粒子径をほぼ同じにすることが好ましい。このようにすると、大きい粒子が小さい粒子に囲まれ、大きい粒子本来の色濃度が低下するという事態が回避される。

【0023】母粒子は無機の顔料（例えば、カーボンブラック）のみで構成され得るので、必ずしも帯電性を有しないが、帯電性の母粒子を使用する場合には、第1の粒子には正に帯電する母粒子を使用し、第2の粒子には負に帯電する母粒子を使用することが好ましい。

【0024】粒子の平均帯電量（fC/個）は平均粒子径2rの二乗にほぼ比例し、平均粒子径が小さい程平均帯電量も小さくなるため、平均帯電量の好ましい範囲は粒子径に応じて変化する。第1の粒子の平均帯電量は $5 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$ 以上150 $\times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$ 以下であることが好ましく、第2の粒子の平均帯電量は $-150 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$ 以上 $-5 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$ 以下であることが好ましい。

【0025】母粒子の表面に付着する微粒子には、絶縁性微粒子、及び導電性微粒子が含まれる。

【0026】絶縁性微粒子としては、酸化ケイ素（シリカ）、酸化チタン、アルミナのような金属酸化物等の無機微粒子が用いられる。微粒子の帯電性、流動性、及び環境依存性等を調整するために、これらをカップリング剤やシリコーンオイルで表面処理することができる。絶縁性微粒子の帯電極性は母粒子の帯電極性と同じでも異なってもよいが、一般的には、第1の粒子には正に帯電する微粒子を使用し、第2の粒子には負に帯電する微粒子を使用する。

【0027】正に帯電する絶縁性微粒子には、窒素原子を含むカップリング剤や窒素原子を含むシリコーンオイルで処理した前記無機微粒子が好ましい。そのようなカップリング剤としては、アミノシラン系カップリング剤、アミノチタン系カップリング剤、ニトリル系カップリング剤が用いられ、アミノシラン系カップリング剤、アミノチタン系カップリング剤等のアミノカップリング剤が好適に使用される。

【0028】アミノカップリング剤としては、例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノブチルトリエトキシシラン、ジメチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジエチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジプロピルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、モノブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジオクチルアミノプロピルトリメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルジメトキシシラン、ジブチルアミノプロピルモノメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、ジメチルアミノフェニルトリエトキシシラン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルフェニルアミン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルベンジルアミン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルピペリジン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルモルホリン、トリメトキシシリル- $\gamma$ -プロピルイミダゾール、 $\gamma$ -アミノプロピルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、4-アミノブチルジメチルメトキシシラン、4-アミノブチルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)アミノプロピルジメチルメトキシシラン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジ

シラザン、1, 3-ビス(4-アミノブチル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス{N(2-アミノエチル)アミノプロピル}-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(ジエチルアミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(3-プロピルアミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ビス(3-アミノプロピル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、イソプロピルトリ(N-アミノエチル-アミノエチル)チタネート等を挙げることができる。

【0029】窒素原子を含むシリコーンオイルとして、アミノ変性シリコーンオイル、ニトリル変性シリコーンオイル、イソシアネート系シリコーンオイルなどを用いることができる。アミノシリコーンオイルとしては、具体的には、信越化学社製のKF857、KF858、KF859、KF861、KF864、KF880や東レ・ダウコーニング社製のDF8417等が挙げられる。

【0030】負に帯電する絶縁性微粒子には、窒素原子以外の原子からなるカップリング剤や窒素原子以外の原子からなるシリコーンオイルで処理した前記無機微粒子が好ましい。そのようなカップリング剤としては、窒素原子を含まない(窒素以外の原子で構成される)シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤、エポキシシランカップリング剤、アクリルシランカップリング剤が用いられる。

【0031】窒素原子を含まないシラン系カップリング剤としては、例えば、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、tert-ブチルジメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、γ-メタクリルロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0032】窒素原子を含まないチタン系カップリング剤としては、例えば、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、テトラブトキシチタン、イソプロピルトリス(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート、テ

トラオクチルビス(ジトリデシルホスファイト)チタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)オキシアセテートチタネート、ビス(ジオクチルパイロホスフェート)エチレンチタネート、イソプロピルトリオクタノイルチタネート、イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート等を挙げることができる。

【0033】窒素原子を含まないエポキシシランカップリング剤としては、例えば、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。

【0034】窒素原子を含まないアクリルシランカップリング剤としては、例えば、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0035】窒素原子を含まないシリコーンオイルとしては、ジメチルシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、α-メチルスルホン変性シリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、クロルフェニルシリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等が挙げられる。

【0036】無機微粒子をカップリング剤やシリコーンオイルで表面処理する場合には、無機微粒子を攪拌などによりクラウド状とし、これに気化したカップリング剤又はシリコーンオイルを反応させる乾式処理、又は、溶媒中に分散させたカップリング剤又はシリコーンオイルを微粒子に滴下させる湿式法等が使用できる。また、チタン化合物の場合には、水に分散されたTiO(OH)<sub>2</sub>にシラン化合物を含む溶液を滴下、混合する方法を使用してもよい。

【0037】無機微粒子に対するカップリング剤やシリコーンオイルの量は、絶縁性微粒子の所望の電気特性によるが、一般には、無機微粒子100重量部に対し、1~250重量部であり、50~200重量部が好ましい。

【0038】このようなカップリング剤で処理された無機微粒子の中では、特開平10-3177記載のTiO(OH)<sub>2</sub>と、シランカップリング剤のようなシラン化合物との反応で得られるチタン化合物が好適である。シラン化合物としてはクロロシラン、アルコキシシラン、シラザン、特殊シリル化剤のいずれのタイプを使用することも可能である。このチタン化合物は、湿式工程の中で作製されるTiO(OH)<sub>2</sub>にシラン化合物あるいはシリコーンオイルを反応、乾燥させて作製される。数百度という焼成工程を通らないため、Ti同士の強い結合が形成されず、凝集が全くなく、微粒子はほぼ一次粒子の状態である。さらに、TiO(OH)<sub>2</sub>にシラン化合物あるいはシリコーンオイルを直接反応させるため、シラン化合物やシリコーンオイルの処理量を多くすること

ができて、シラン化合物の処理量等を調整することにより帯電特性を制御でき、且つ付与できる帯電能も従来の酸化チタンのそれより顕著に改善することができる。上記処理量は、一般的には  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  100 重量部に対して、1～250 重量部であり、好ましくは 50～200 重量部の範囲である。なお、乾燥後に他の化合物を用いて上記チタン微粒子を複合処理してもよい。

【0039】絶縁性微粒子の色は、母粒子の色に影響を与えないように、白か透明であることが好ましい。

【0040】絶縁性微粒子と母粒子の配合比は母粒子の粒径と絶縁性微粒子の粒径の兼ね合いから適宜調整される。絶縁性微粒子の添加量が多すぎると母粒子表面から該微粒子の一部が遊離し、これが他方粒子の母粒子の表面に付着して、所望の帯電特性が得られなくなる。一般的には、絶縁性微粒子の量は、母粒子 100 重量部に対して、0.01～3 重量部、より好ましくは 0.05～1 重量部である。

【0041】微粒子は、粒子の電荷を漏洩しすぎず、かつ粒子の電荷が増大することを回避できるような適当な抵抗を有することが好ましい。好ましい抵抗の範囲は、母粒子や微粒子の組成、形状、母粒子への微粒子の付着量等により異なるが、約  $10^3 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$  であり、より好ましい抵抗の範囲は約  $10^8 \Omega \cdot \text{cm} \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  である。使用するカップリング剤やシリコーンオイルの種類や量を制御することにより絶縁性微粒子の抵抗をこのような範囲になるよう調節してもよいが、絶縁性微粒子と導電性微粒子との混合物がそのような抵抗を有していてもよい。

【0042】導電性微粒子としては、導電性酸化チタン、導電性インジウム及びチタニアの混合物、カーボンブラック、酸化錫に酸化アンチモンをドーブした微粒子（商品名 T-1、三菱マテリアル製）、酸化チタン/酸化錫に酸化アンチモンをドーブした微粒子（商品名 W-P、三菱マテリアル製）等が挙げられる。

【0043】導電性微粒子の添加量は母粒子 100 重量部に対して 0.001 重量部から 0.01 重量部であることが好ましい。導電性微粒子の添加量が多いと繰返し使用により帯電量の低下をもたらす、第 1 及び第 2 の粒子が電界を印加しても分離しにくくなり、充分に移動しなくなる。

【0044】絶縁性微粒子及び導電性微粒子の一次粒子は、一般的には 5～100 nm であり、好ましくは 10～50 nm であるが、これに限定されない。

【0045】微粒子を母粒子表面に固定する方法として、懸濁重合など湿式法により母粒子を作成する段階で、微粒子を添加して攪拌混合し、母粒子表面に微粒子を吸着固定した後、乾燥して第 1 又は第 2 の粒子を取り出すなど、湿式法による微粒子の固定法を用いることができる。また、微粒子を母粒子表面に強固に固定するには、加熱処理や高速気流衝撃法等を使用することが好ま

しい。

【0046】加熱処理は、微粒子と母粒子の混合攪拌と共に行われ、ヒータージャケットを具えたミキサーや、温水や蒸気を通すジャケットを具えたミキサーの中で母粒子及び微粒子を攪拌したり、加熱気流中に母粒子や微粒子を搬入するなど公知の方法を使用することができる。温度は母粒子を構成する樹脂のガラス転移温度あるいは軟化点以上が好ましい。

【0047】高速気流衝撃処理では、所定量の母粒子と微粒子を混合し、混合物を高速で循環する気流中に導入し、母粒子及び微粒子を分散しながら、高速で回転する羽根や側壁に衝突させ、発生する衝撃力により母粒子表面に微粒子を固定する方法が使用できる。この方法では、微粒子の形状やサイズによりその固定状態は異なる。また、強い衝撃力により発熱する場合もあり、気流の雰囲気温度が母粒子を構成する樹脂のガラス転移温度を上回った場合は、加熱による固定と衝撃による打込みとが同時に発生し、微粒子が母粒子に強固に固定される。

【0048】第 1 の粒子の平均帯電量は、その平均粒径を  $2r$  としたとき、 $5 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以上  $150 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以下であることが好ましく、 $10 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以上  $100 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以下であることがより好ましい。また、第 2 の粒子の平均帯電量は  $-5 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以上  $-150 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以下であることが好ましく、 $-10 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以上  $-100 \times (r^2/10^2) \text{ fC/個}$  以下であることがより好ましい。また、第 1 の粒子と第 2 の粒子の平均帯電量の絶対値の差は  $0 \text{ fC/個}$  以上  $20 \text{ fC/個}$  以下であることが好ましく、 $0 \text{ fC/個}$  以上  $10 \text{ fC/個}$  以下であることがより好ましい。

【0049】コントラストは、前述のとおり第 1 及び第 2 の粒子の粒径に依存する他、第 1 及び第 2 の粒子の混合比にも依存する。高いコントラストを得るには、第 1 及び第 2 の粒子の表面積が同じくらいになるように混合比率を決定することが望ましい。このような比率から大きくずれると比率の多い粒子の色が強調される。但し、2 種類の粒子の色調を同系色の濃い色調と淡い色調にする場合や、2 種類の粒子が混合して作り出す色を画像に利用する場合はこの限りではない。

【0050】以上の画像表示媒体は、画像の保存及び書換えが可能な掲示板、回覧版、電子黒板、広告、看板、点滅標識、電子ペーパー、電子新聞、電子書籍、及び複写機・プリンタと共用できるドキュメントシート等に使用することができる。

【0051】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。なお、特に断りのない限り、部は重量部を示す。

【実施例 1】

## &lt;第1の粒子の作成&gt;

微粒子の作成

シリカ微粒子（日本アエロジル社製A-130）100部をミキサーに入れ、攪拌しながらアミノプロピルトリメトキシシラン50部をメタノール50部で希釈したものを噴霧した。このようにして得られた微粒子を乾燥させ、サンプルミルを用いて2分間解砕して、平均一次粒子径130nm、抵抗（25℃） $2 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子を得た。

母粒子の作成

カーボンブラック10部、メタクリル酸メチル50部、スルホコハク酸ラウリル2ナトリウム10部をボールミル中で10時間分散処理してカーボンブラック分散液を調製した。次に、得られたカーボンブラック分散液80部、メタクリル酸メチル10部、エチレングリコールジメタクリレート10部、2, 2-アゾビス-2, 4-ジメチルバレロニトリル0.2部からなるA液を十分攪拌混合し、一方ポリビニルアルコール10部と水500部からなるB液を混合攪拌し、液滴が20 $\mu\text{m}$ になるよう調製し、B液にA液を添加した。その後、窒素下で、混合溶液の脱気を十分実施し、65℃で、7時間、混合液を加熱して重合させた。その後、液温を室温まで冷却し、吸引ろ過により生成物を分離し、温水で洗浄した後、メタノールで洗浄し、乾燥させた。その後、風力分級機で粗大粉と微粉を除去して、平均粒径20 $\mu\text{m}$ 、標準偏差5 $\mu\text{m}$ 、の黒色の球状粒子を得た。

母粒子と微粒子の混合

以上により作成した球状粒子100部に、表面処理されたシリカ微粒子0.2部を混合し、これらをサンプルミルで90秒攪拌して黒色の第1の粒子を得た。

## &lt;第2の粒子の作成&gt;

微粒子の作成

イルメナイトを硫酸に溶解させた後、鉄分を分離し、得られた $\text{TiOSO}_4$ に水を加えて加水分解して $\text{TiO}(\text{OH})_2$ を生成させた。次いで、上記手法で調整された、水500 $\text{cm}^3$ 中に分散された $\text{TiO}(\text{OH})_2$ 100部を室温で攪拌しながら、これにイソブチルトリメトキシシラン50部を滴下した。次いで、得られた混合液中の微粒子をろ過し、水による洗浄を繰り返した。このようにして得られたイソブチルトリメトキシシランで表面処理されたチタン化合物を150℃で乾燥し、サンプルミルを用いて2分間粉砕して、平均一次粒子径30nm、1000V/cmの電圧印可時の体積固有抵抗（25℃） $2 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子を得た。

母粒子の作成

カーボンブラックを酸化チタン（平均粒径0.3 $\mu\text{m}$ ）40部に代えて酸化チタン分散液を調製した他は、第1の微粒子の母粒子と同様の方法で、体積平均粒径20 $\mu\text{m}$ の母粒子（球状粒子）を作成した。

母粒子と微粒子の混合

上記により作成した母粒子100部に上記の表面処理されたチタン化合物の微粒子0.1部を混合し、攪拌器（サンプルミル）で120秒攪拌して白色の第2の粒子を得た。

<第1及び第2の粒子の混合>続いて上記で得られた黒色粒子10部と白色粒子20部とを容器に入れ、ターブラーミキサーで3分間攪拌した。

<画像表示媒体の作成>第1及び第2の基板として、50mm×50mm×1.1mmの7059ガラス支持基体上に透明ITO電極を形成し、その上に厚さ5 $\mu\text{m}$ のポリカーボネート樹脂（三菱ガス化学社製、PC-Z）層を形成したものを使用した。40mm×40mm×0.3mmのシリコンゴムプレートの中央部から15mm×15mmの正方形を切り抜いたものをスぺーサーとして使用し、これを第2の基板上に置いた。次いで、上記により得られた混合粒子約15mgを前記シリコンゴムプレートの中央の正方形に切り抜かれた空間にスクリーンを通して振り落としした。その後、スぺーサー上に第1の基板を密着させ、両基板間をダブルクリップで加圧保持して、シリコンゴムプレートと両基板とを密着させ、画像表示媒体を作成した。

<評価>上記画像表示媒体の第1の基板の透明電極全面に直流電圧150Vを印加すると、第2の基板側にあった負に帯電した白色粒子の一部が電界的作用により第1の基板側へ移動し初め、直流電圧500Vを印加すると第1の基板側へ多くの白色粒子が移動して表示濃度はほぼ飽和した。この時、正に帯電した黒色粒子は第2の基板側へ移動した。このあと、電圧を0Vとしても、表示基板上の粒子は移動せず、表示濃度に変化はなかった。このときの第2基板上の黒色画像の濃度は1.50、第1基板上の白色画像の濃度は0.32であり、画像むらがなく、高いコントラストが得られた。

【0052】また、このときの白色粒子の平均帯電量は-10fC/個、黒色粒子の平均帯電量は+20fC/個であった。なお、帯電量分布の測定はチャージ・スペクトログラフ法により行なった。

【0053】次いで、印加する電圧を-500Vと500Vの間で切替え、この切り替えを1秒間隔で1600サイクル、続いて0.1秒間隔で合計25000サイクルまで繰り返した。25000サイクルの切り替え後の一方の基板上の黒色画像の濃度は1.55、他方の基板上の白色画像の濃度は0.31であり（図2）、コントラストの低下は生じなかった。また、画像の濃度むらも認められなかった（図3、4）。さらに、25000サイクルの切り替え前後の帯電量の変化は小さかった（図7）。

【比較例1】第1の粒子の作成において、表面処理されたシリカ微粒子を添加しなかった以外は実施例1と同様に画像表示媒体を作成し、評価した。一方の基板上に形成された初期の黒色画像の濃度は1.50であり、反対



側の基板上の白色画像の濃度は0.34であった。また、このときの白色粒子の平均帯電量は $-18 \text{ fC/個}$ 、黒色粒子の平均帯電量は $+48 \text{ fC/個}$ であった。続いて25000サイクルの印加電圧の切替えを繰り返したところ、白色画像の濃度は0.38と大きな変化はなかったが(図2、6)、黒色画像の平均濃度は1.15へ低下し(図2)、画像むらが発生した(図5)。また、25000サイクルの切り替え前後の平均帯電量の変化は小さかったものの、該切り替え後には帯電量の分布が広がっていた(図7)。

[実施例2]

#### 第1の粒子の微粒子の作成

シリカ微粒子(日本アエロジル社製、A-130)100部をミキサーに入れ、攪拌しながら、これにアミノ変性シリコンオイルKF859(信越化学社製)15部をトルエン1000部に溶解した溶液を噴霧した。このようにして得られた微粒子を250℃まで昇温し、攪拌し、溶剤を除去した後、サンプルミルを用いて2分間解砕して、平均粒子径150nm、抵抗(25℃)  $5 \times 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子を得た。

#### 第2の粒子の微粒子の作成

シリカ微粒子(日本アエロジル社製、A-130)100部をミキサーに入れ、攪拌しながら、これにジメチルシリコンオイルKF96H15部をトルエン1000部に溶解した溶液を噴霧した。このようにして得られた微粒子を250℃まで昇温し、攪拌し、溶剤を除去した後、サンプルミルを用いて2分間解砕して、平均粒子径150nm、抵抗(25℃)  $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ の微粒子を得た。

#### 画像表示媒体の作成及び評価

第1及び第2の粒子の微粒子として上記で得られた微粒子を使用した他は、実施例1と同様にして画像表示媒体を作成し、評価した。一方の基板上の初期の黒色画像の濃度は1.55であり、他方の基板上の白色画像の濃度は0.36であった。また、25000サイクルの電圧切り替え後においても各濃度に大きな変化はなく、また、画像むらも発生しなかった。

[実施例3] 第1の粒子の作成において、さらに導電性酸化チタン微粒子(ET-300W、石原テクノ製)0.005部を使用した他は、実施例1と同様に画像表示媒体を作成し、評価したところ、25000サイクルの電圧切り替え前後で粒子の帯電特性と画像濃度に大きな変化がなく、画像むらも発生しなかった。

[実施例4] 第1の粒子の作成において、実施例1で処理されたシリカの微粒子0.3部と、体積平均粒径20 $\mu\text{m}$ のカーボン含有ポリメチルメタクリレートの黒色球状の母粒子100部を混合し、ヒータージャケットを具えたミキサーへ投入し、150℃まで昇温しながら攪拌混合した

後、室温まで冷却して、微粒子が母粒子表面に付着固定された黒色球状の第1の粒子を得た。同様にして、実施例1で使用したイソブチルトリメトキシシランで処理したチタニアの微粒子0.15部と、体積平均粒径20 $\mu\text{m}$ の酸化チタン含有ポリメチルメタクリレート100部を混合し、ヒータージャケットを具えたミキサーへ投入し、100℃まで昇温しながら攪拌混合した後、室温まで冷却して、微粒子が母粒子表面に付着固定された白色球状の第2の粒子を得た。このようにして得られた第1の粒子及び第2の粒子を使用した他は実施例1と同様にして画像表示媒体を作成し、評価した。50000サイクルの電圧切り替えを繰返した後も十分なコントラストが得られ、画像むらも生じなかった。

[実施例5]

#### <第1の粒子の作成>

##### 微粒子の作成

アミノプロピルトリメトキシシラン50部の代わりにN-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリエトキシシラン50部を使用した他は実施例1と同様に第1の微粒子を作成した。

##### 母粒子と微粒子の混合

上記により得られたシリカの微粒子0.3部と、実施例1で使用した体積平均粒径20 $\mu\text{m}$ のカーボン含有ポリメチルメタクリレートの黒色球状の母粒子100部を混合し、高速気流衝撃処理装置(奈良器械製作所製)へ投入した。ロータの回転速度10000回転/分、処理時間2分の条件下で処理した後、排出放冷して、微粒子が母粒子表面に付着固定された黒色球状の第1の粒子を得た。

#### <第2の粒子の作成>

##### 微粒子の作成

イソブチルトリメトキシシラン50部の代わりにデシルトリメトキシシラン50部を使用した他は実施例1と同様に第2の微粒子を作成した。

##### 母粒子と微粒子の混合

上記により得られたチタニアの微粒子0.2部と、実施例1で使用した体積平均粒径20 $\mu\text{m}$ の酸化チタン含有ポリメチルメタクリレート100部とを使用した他は上記第1の粒子と同様に処理して、微粒子が母粒子表面に付着固定された白色球状の第2の粒子を得た。

<画像表示媒体の作成及び評価>得られた第1及び第2の粒子を使用した以外は実施例1と同様にして画像表示媒体を作成し、評価した。50000サイクルの電圧切り替えを繰返した後も十分なコントラストが得られ、画像むらも生じなかった。

【0054】実施例1～5及び比較例1の結果を表1にまとめた。

【0055】

【表1】

	第1の粒子の微粒子		第2の粒子の微粒子		混合法	初期帯電量(KC/個)		25kサイクル切り替え後	
	材質	抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	材質	抵抗( $\Omega \cdot \text{cm}$ )		第1の粒子	第2の粒子	黒色画像濃度	白色画像濃度
実施例1	アミノピル トリメチレン 処理シカ	$2 \times 10^9$	イソチアルトリメキシ ラン処理チタン	$2 \times 10^{10}$	攪拌	20	-10	1.55	0.31
比較例1	なし		イソチアルトリメキシ ラン処理チタン	$2 \times 10^{12}$	攪拌	48	-18	1.15	0.38
実施例2	アミノ変性 シコーナオイル 処理シカ	$5 \times 10^{10}$	イソチアルトリメキシ ラン処理チタン	$1 \times 10^{13}$	攪拌	10	-25	1.50	0.35
実施例3	アミノピル トリメチレン 処理シカと 導電性酸化 チタン	$3 \times 10^8$	イソチアルトリメキシ ラン処理チタン	$2 \times 10^{12}$	攪拌	16	-10	1.48	0.34
実施例4	アミノピル トリメチレン 処理シカ	$2 \times 10^{11}$	イソチアルトリメキシ ラン処理チタン	$2 \times 10^{12}$	加熱処理	16	-9	1.51	0.33
実施例5	N-(2-アミノエチル) エトキシラン 処理シカ	$3 \times 10^{12}$	イソチアルトリメキシ ラン処理チタン	$3 \times 10^{13}$	高圧気流 衝撃処理	30	-25	1.57	0.37

## 【0056】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、長期にわたって繰返し使用しても、表示画像濃度の変化が小さく、画像ムラが発生しにくく、高いコントラストを維持できるという効果を有する。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像表示媒体の概略構成を示す図である。

【図2】 電圧切り替えを繰り返した回数と反射濃度との関係を示すグラフである。

【図3】 実施例1の画像表示媒体に印加する電圧を25kサイクル切り替えた後全面を黒色に表示したときの状態を示す図である。

【図4】 実施例1の画像表示媒体に印加する電圧を25kサイクル切り替えた後全面を白色に表示したときの状態を示す図である。

【図5】 比較例1の画像表示媒体に印加する電圧を25kサイクル切り替えた後全面を黒色に表示したときの状態を示す図である。

【図6】 比較例1の画像表示媒体に印加する電圧を2

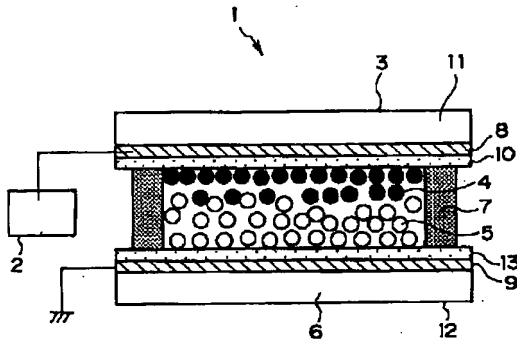
5 k サイクル切り替えた後全面を白色に表示したときの状態を示す図である。

【図 7】 電圧切り替えを繰り返した回数と帯電量分布との関係を示すグラフである。

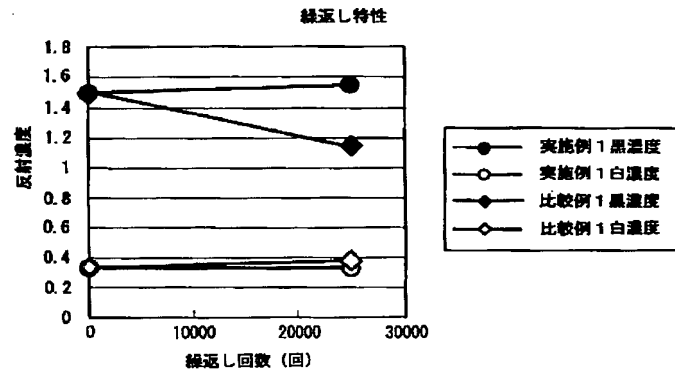
【符号の説明】

- 1 画像表示媒体
- 3 第 1 の基板
- 4 第 1 の粒子
- 5 第 2 の粒子
- 6 第 2 の基板

【図 1】



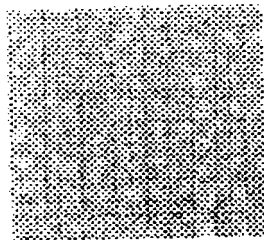
【図 2】



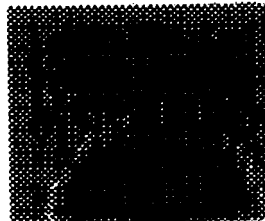
【図 3】



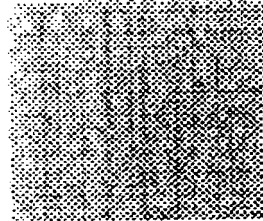
【図 4】



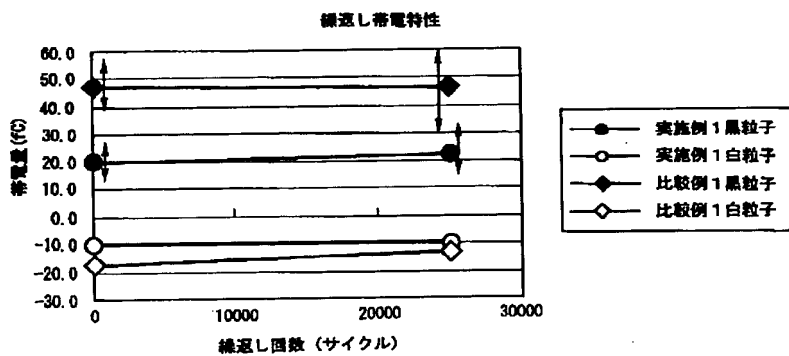
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 松永 健  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 山口 善郎  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 酒巻 元彦  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

Fターム(参考) 5C094 AA03 AA06 BA09 BA75 BA76  
BA84 BA93